



REC'D 19 SEP 2000

WIPO

PCT

#7  
Priority  
88 C2  
SJS

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EP 00/07075

**Aktenzeichen:** 199 34 798.0

**Anmeldetag:** 28. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Smektische Flüssigkristallschalt- oder  
Anzeigevorrichtung mit hohem Kontrast

**IPC:** C 09 K, G 02 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Ferst*

*Rausch*

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Clariant GmbH

28. Juli 1999  
H60580 IB/SF/hp

5

**Smektische Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung  
mit hohem Kontrast**

Displays oder elektro-optische Anzeigevorrichtungen basierend auf smektischen Flüssigkristallmischungen als elektro-optisch aktive Schicht gewinnen wegen ihrer hohen Schaltgeschwindigkeit an Bedeutung.

Für die Verwendung von smektischen Flüssigkristallen in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische oder elektroklip aktive smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein, um einen breiten Arbeitsbereich des Displays sicherzustellen. Insbesondere soll der erzielbare Kontrast im gesamten Arbeitsbereich möglichst hoch sein. Flüssigkristalldisplays können grundsätzlich als Aktiv- oder Passivmatrixdisplay betrieben werden.

Bei der sogenannten Aktivmatrix-Technologie (AMLCD) wird üblicherweise ein nicht-strukturiertes Substrat mit einem Aktivmatrix-Substrat kombiniert. An jedem Pixel des Aktivmatrixsubstrates ist ein elektrisch nichtlineares Element, beispielsweise ein Dünnschichttransistor, integriert. Bei dem nichtlinearen Element kann es sich auch um Dioden, Metall-Insulator-Metall- u.ä. Elemente handeln, die vorteilhaft mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden und in der einschlägigen Literatur beschrieben sind (s. z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays

Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur).

Aktivmatrix-LCDs werden üblicherweise mit nematischen Flüssigkristallen im TN-  
5 (twisted nematics), ECB- (electrically controlled birefringence), VA- (vertically aligned), IPS- (in plane switching) oder OCB- (optically compensated bend) Modus betrieben. In jedem Fall wird durch die aktive Matrix an jedem Bildpunkt ein elektrisches Feld individueller Stärke erzeugt, das eine Orientierungsänderung und damit eine Änderung der Doppelbrechung erzeugt, die wiederum im polarisierten  
10 Licht optisch sichtbar ist. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren ist die mangelnde Videofähigkeit, d.h. die zu langen Schaltzeiten nematischer Flüssigkristalle. Insbesondere besitzen nematische LCDs nicht die Fähigkeit, scharfe bewegte Bilder darzustellen, wie z.B. bei Sueoka et.al. (K. Sueoka, H. Nakamura und Y. Taira, SID 1997, S. 203-206, ISSN 1083-1312/97/1701-0203)  
15 beschrieben.

Unter anderem aus diesem Grunde wurden Flüssigkristallanzeigen, die auf der Kombination aus ferroelektrischen Flüssigkristallmaterialien und aktiven Matrix-Elementen beruhen, z.B. in WO 97/12355 oder in Ferroelectrics 1996, 179, 141-  
20 152 oder bei W.J.A.M. Hartmann (IEEE Trans. Electron. Devices 1989, 36, 9; Pt. 1, Seiten 1895-9, sowie Dissertation Eindhoven, Niederlande 1990) vorgeschlagen, die allerdings aus Gründen eines eingeschränkten Temperaturbereiches und einer schwierigen Reproduzierbarkeit der smektischen Textur nie zur Praxisreife entwickelt wurden.

25

Während Hartmann die ladungskontrollierte Bistabilität zur Darstellung einer nahezu kontinuierlichen Grauskala ausnutzt, haben Nito et. al. eine monostabile FLC Geometrie vorgeschlagen (Journal of the SID, 1 / 2, 1993, Seiten 163-169), bei der das FLC Material mit Hilfe verhältnismäßig hoher Spannungen derart

orientiert wird, daß nur eine stabile Lage entsteht, aus der dann bei Anlegen eines elektrischen Feldes über einen Dünnschichttransistor eine Reihe von Zwischenzuständen erzeugt werden, die bei angepaßter Zellgeometrie zwischen gekreuzten Polarisatoren einer Reihe von verschiedenen Helligkeitsgraden 5 (Grauwerte) entsprechen.

Der Nachteil der FLC von Nito et.al. ist das Auftreten einer Streifentextur, die den Kontrast und die Helligkeit dieser Zelle begrenzt (siehe Abb. 8 des o.a. Zitates). Darüber hinaus ergibt diese Methode lediglich ein Schalten in einem Winkelbereich 10 von bis zu maximal dem einfachen Tiltwinkel, der bei dem von Nito et. al. verwendeten Material bei ca.  $22^{\circ}$  liegt (s.S. 165 Abb. 6) und damit nur eine Transmission von maximal 50 % der Transmission zweier paralleler Polarisatoren ergibt.

15 Terada et. al. haben eine monostabile FLC-Konfiguration vorgeschlagen (Terada, M., Togano, T., Asao, Y., Moriyama, T., Nakamura, S., Iba, J., vorgestellt bei der Applied Physics Conference, March-28-1999, Tokyo, Japan; Abstract No. 28p-V-8). Bei Terada et.al. wird hinsichtlich der Phasen die Sequenz I-N-C (siehe nachstehende Definition) als ‚hinreichend‘ definiert. Diese Prototypen sind aber 20 noch nicht über einen größeren Temperaturbereich hinweg praxistauglich, unter anderem deshalb, weil I-N-C in der Praxis zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung ist, sondern die Praxistauglichkeit eine Reihe von zusätzlichen Bedingungen an den Flüssigkristall stellt.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer geeigneten chiral-smektischen Flüssigkristallmischung sowie einer Schalt- und Anzeigevorrichtung, enthaltend eine solche geeignete chiral-smektische Flüssigkristallmischung, wobei die Flüssigkristallmischung durch ihre vorzüglichen

Orientierungseigenschaften und bestimmten günstigen Orientierungswinkel einen sehr hohen Kontrast über einen breiten Temperaturbereich ermöglichen soll.

Voraussetzung für einen sehr hohen Kontrast über einen weiten Temperaturbereich  
5 ist eine äußerst geringe Dunkeltransmission der LCD Zelle. Diese wird wiederum erstens nur bei exzellenten Orientierungseigenschaften der Mischung erzielt, da jede Fehlstelle oder jede lokale Abweichung des Direktors von der Dunkelstellung den Kontrast erheblich verringert und zweitens bei nur geringer Veränderung der Orientierung mit der Temperatur. Dieses gilt insbesondere, wenn ein breiter Anwendungstemperaturbereich, z.B. von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $0^{\circ}\text{C}$  bis 10  $+55^{\circ}\text{C}$ , speziell  $10^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  betrachtet wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, 15 dadurch gekennzeichnet, daß in der Flüssigkristallmischung das Verhältnis  $\Delta/\Theta$  des Winkels zwischen der Reiberichtung und der smektischen Schichtennormale zum Tiltwinkel mindestens 0,41 beträgt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß vorzugsweise gelöst durch eine chiral-smektische Schalt- oder Anzeigevorrichtung, in der man eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung der Phasenfolge I-N-C verwendet, wobei die Symbole folgende Bedeutung besitzen:

I = isotrope Phase

N = nematische bzw. cholesterische Phase

25 C = smektische C Phase (einschließlich aller Untergattungen der C-Phase) oder eine andere getiltete Phase, chiral oder chiral dotiert (der in der Literatur übliche \* ist aus Gründen der Einfachheit der Schreibweise weggelassen), und wobei so orientiert wird, daß das Winkelverhältnis w, definiert als

$w = \Delta/\Theta$  mindestens 0.41 ist, wobei

$\Delta$  der Winkel zwischen Reiberichtung (Fig. 1, Achse 1) und der smektischen Schichtennormale (Fig. 1, Achse 2) ist, wobei unter Reiberichtung auch eine Vorzugsrichtung durch andere Verfahren als die Reibebehandlung verstanden wird,  
5 z.B. das Foto-Alignment o.ä., und  $\Theta$  der Tiltwinkel ist, vorzugsweise durch das Schaltverhalten mit Hilfe elektrischer Spannungen oder Röntgenuntersuchung ermittelt (Fig. 1, Achsen 2 und 4' bzw. 2 und 4).

10 Bevorzugt sind Werte von  $w$  mindestens 0.45, besonders bevorzugt  $> 0.53$ , speziell zwischen 0.55 und 0.99, ganz speziell zwischen 0.60 und 0.85.

15 Besonders bevorzugt ist  $w$  mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einschränkung des Tiltwinkelbereiches auf  $19^\circ$  bis  $39^\circ$ , vorzugsweise  $20^\circ$  bis  $36^\circ$ , besonders bevorzugt  $22^\circ$  bis  $34^\circ$ , ganz besonders bevorzugt  $23^\circ$  bis  $33^\circ$ , speziell  $24^\circ$  bis  $32^\circ$  (bei  $25^\circ C$ ).

20 15 Die Aufgabe wird zudem erfindungsgemäß gelöst durch eine chiral-smektische Schalt- oder Anzeigevorrichtung mit einer chiral-smektischen Flüssigkristallmischung der Phasenfolge I-N-C in monostabiler Orientierung, wobei so orientiert wird, daß der Winkel  $\rho$  zwischen Reiberichtung und monostabiler Position (maximale Dunkelstellung, Achsen 1 und 3 in Fig. 1) mindestens  $1^\circ$ , vorzugsweise mindestens  $1.3^\circ$ , besonders bevorzugt mindestens  $1.6^\circ$ , speziell mindestens  $1.9^\circ$  beträgt.

25 Bevorzugt sind Kombinationen der Merkmale der ersten und zweiten, ersten und dritten, zweiten und dritten oder ersten bis dritten vorstehend beschriebenen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Flüssigkristallschalt- und Anzeigevorrichtung.

Besonders bevorzugt ist  $w$  mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einhaltung des Winkels  $\rho$  größer  $1^\circ$ .

5 Besonders bevorzugt ist  $w$  mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einschränkung des Tiltwinkelbereiches zwischen  $19^\circ$  und  $39^\circ$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ), sowie als zusätzliche Bedingung Winkel  $\rho$  größer  $1^\circ$ .

10 Besonders bevorzugt ist  $w$  mindestens 0.41 bei gleichzeitiger Einschränkung des Tiltwinkelbereiches auf  $19^\circ$  bis  $39^\circ$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ), Winkel  $\rho$  größer  $1^\circ$  sowie als zusätzliche Bedingung Spontanpolarisation  $< 150 \text{ nC/cm}^2$ .

15 Bevorzugt wird eine Mischung mit der Phasenfolge I-N-C, deren Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur  $< 150 \text{ nC/cm}^2$  ist, besonders bevorzugt  $< 70 \text{ nC/cm}^2$ , ganz besonders bevorzugt  $< 35 \text{ nC/cm}^2$ , speziell  $< 15 \text{ nC/cm}^2$ , ganz speziell im Bereich von 4.1 bis 9.9  $\text{nC/cm}^2$ .

20 Solche Displays weisen eine sehr defektarme oder völlig defektfreie Orientierung und eine sehr dunkle Dunkelstellung und damit einen hohen Kontrast über einen weiten Temperaturbereich auf. Es kann sich beispielsweise um Aktivmatrixdisplays oder Passivmatrixdisplays handeln.

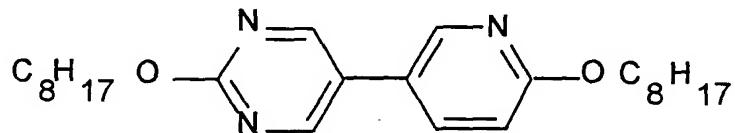
25 Die Aufgabe wird ebenfalls erfindungsgemäß gelöst durch eine chiral-smektische Schalt- oder Anzeigevorrichtung, speziell einem Aktivmatrixdisplay enthaltend eine Flüssigkristallmischung und durch die Flüssigkristallmischung selbst, die die Phasen(übergangs)folge

mit einer mäßig, d.h. nicht zu schwach und nicht zu stark unterdrückten smektischen A-Phase besitzen, was sich durch eines oder beide der folgenden Merkmale ausdrückt:

5 - die Erhöhung der Konzentration mindestens einer Komponente der Mischung, die eine smektische A Phase induziert, um 25 Gew%, bezogen auf die Gesamt-  
mischung, führt zum Auftreten eines signifikanten smA-Phasenbereiches in der  
Mischung, bei nur 5 Gew% Erhöhung tritt dagegen noch keine smA-Phase auf,  
oder

10 - der Zusatz von zehn (10) Gew%, bezogen auf die Gesamt-  
mischung, eines smektisch-A-Induzierers, bevorzugt Komponente A, CAS-Reg.-Nr. : 156682-  
16-5, Bezeichnung: 5-[6-(Octyloxy)-3-pyridinyl]-2-(octyloxy) pyrimidin

15



führt zu einem Auftreten eines smA-Phasenbereiches von weniger als 5.5 °C (Phasenbreite), mindestens jedoch von 0.1 °C bei Zugabe von 25 Gew%, bezogen auf die Gesamt-  
mischung, der Komponente A.

20 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Auffinden geeigneter Flüssigkristallmischungen, das die obigen Verfahrensschritte beinhaltet.

25 Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn die LCD-Zelle einen asymmetrischen Aufbau besitzt, was bedeutet, daß Ober- und Unterseite der Zelle sich in mindestens einem Merkmal, abgesehen von einem möglichen Aktivmatrixaufbau (Dünnschicht-Transistor) selber, unterscheiden. Dies ist insbesondere der Fall bei

- Unsymmetrischen oder unsymmetrisch behandelten Orientierungsschichten (z.B. bei anti-paralleler Reibung)
- Weglassen einer der beiden Orientierungsschichten
- Weglassen oder Verändern des Reibeschrittes bei einer der beiden Orientierungsschichten
- Einbringen einer unsymmetrischen Schichtstruktur, z.B. durch zusätzliche Isolierschichten mit unterschiedlichen Eigenschaften auf Ober- und Unterseite
- Allen Maßnahmen, die letztlich bewirken, daß die Flüssigkristalldomäne einer unsymmetrischen Umgebung ausgesetzt ist, bezogen auf eine zu den Elektrodenflächen parallel gedachte Symmetrieebene.

Ausdrücklich einbezogen ist die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien und Mischungen für Aktivmatrix-Displays, antiferroelektrische Displays sowie smektische Displays, wobei unter Display jegliche Art von optischer Anzeige- und Schaltvorrichtung ungeachtet von Größe, Aufbau, Lichtführung, Ansteuerung und Verwendung verstanden werden soll.

Insbesondere wird unter Aktivmatrixdisplay im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein LCD verstanden, bei dem eines der beiden Substrate durch die Rückseite eines IC-Chips (IC = integrated circuit) ersetzt wird, wie beispielsweise bei D.M.Walba, Science 270, 250-251 (1995) oder <http://www.dispaytech.com> beschrieben, also die sogenannte LCOS-Technik (LC On Silicon).

Insbesondere wird unter Aktivmatrixdisplay im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein LCD verstanden, bei dem eines der beiden Substrate durch die Rückseite einer Plasmazelle (plasma-addressed LCD) ersetzt wird.

Generell werden Displays mit einem Elektrodenabstand von 0,7 bis 3,0  $\mu\text{m}$ , speziell Aktivmatrixdisplays mit einem Elektrodenabstand von 0,8 bis 2,0  $\mu\text{m}$  bevorzugt, die eine chiral-smektische Mischung mit schwach unterdrückter smA-Phase enthalten.

5

Besonders bevorzugt ist ein Display, das mit gepulster oder schnell wechselnder Hintergrundbeleuchtung (sogenannte ‚sequential backlight‘ Technik) arbeitet.

10 Die Aufgabe wird auch gelöst durch die Verwendung einer chiral-smektischen Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C als elektro-optisch aktive Schicht in monostabilen Schalt- und Anzeigevorrichtungen oder Displays, wobei die chiral-smektische Flüssigkristallmischung folgende Eigenschaftskombination besitzt:

15  $T_c$  größer als 50 °C und

19° < Tiltwinkel (25 °C) < 39° und

Spontanpolarisation kleiner 150 nC/cm<sup>2</sup> und

Ganghöhe der cholesterischen Helix größer 2  $\mu\text{m}$  und

20 die Differenz der Tiltwinkel, gemessen bei 15 °C und 5 °C unterhalb  $T_c$ , dem oberen Ende des Existenzbereiches der optisch aktiven smektischen Phase, weniger als 9,5 °C beträgt. Dabei ist vorteilhaft, wenn die Mischung mindestens 20 Gewichtsprozent (in Summe) an N- und/oder S-heterocyclischen Verbindungen enthält. Insbesondere Thiophenderivate sind hier bevorzugt.

25 In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 schematisch die Lage der einzelnen verwendeten Winkel zueinander

Fig. 2 das Phasendiagramm zu Beispiel 1

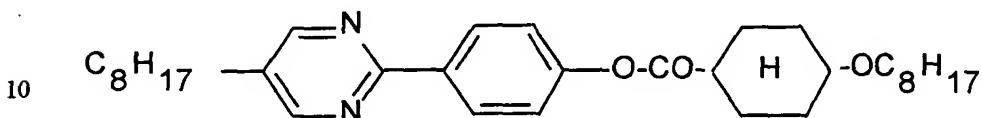
Fig. 3 die optische Transmission einer Testzelle in Abhängigkeit von der Spannung für eine Mischung aus Beispiel 6.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

5

### Beispiel 1

Zur Illustration der mäßig unterdrückten smA-Phase wird eine Mischung erstellt aus einer Mischung M1 und der Komponente B:



Dabei wird die Konzentration der Komponente B kontinuierlich variiert. Man erhält so einen zweidimensionalen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm der Mischung, das in Fig. 2 dargestellt ist.

15

Tabelle 1: Zusammensetzung der Testmischung M1:

<chem>C8H17-O-c1ccnc2cc(OR)cc2c1</chem>	Gew%
R = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	14,43
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	29,12
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	28,47
R = C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	27,98
Summe Gew%	100,00

Der trikritische Punkt NAC liegt bei ([M1]=66 Gew%, [B]=34 Gew%), wie in 20 Fig.2 dargestellt (in Fig.2 bedeuten T die CelsiusTemperatur, [B] die

Gewichtsprozente der Komponente B, bezogen auf die gesamte Mischung). Die Definition für I, N, C ist vorstehend angegeben. A bedeutet smektisch-A-Phase. Die erfundungsgemäße Umgebung des NAC-Punktes wird wie folgt ermittelt.

5 Es werden sechs Testmischungen mit den folgenden Zusammensetzungen erstellt:

Tabelle 2: Testmischungen P-U und deren Phasenfolgen

Mischung	[M1]	[B]	Phasenfolge
	Gew%		
P	75	25	C 85,3 A 90,6 N 108 I
Q	66	34	C 85,6 (NAC) 85,6 N 115 I
R	60	40	C 85,6 N 116 I
S	55	45	C 86,5 N 119 I
T	50	50	C 87 N 122 I
U	20	80	C 92,7 N 145 I

10 Die so erhaltenen Mischungen werden mit 10 Gew% der Komponente A (wie vorstehend definiert) als smA-Induzierer versetzt. Man erhält die folgenden Phasenbereiche:

Tabelle 3: Testmischungen PA-UA und deren Phasenfolgen nach Zugabe von 15 Komponente A (siehe oben, 10 Gew%)

Mischung	90 Gew%	Phasenfolge mit 10 Gew% A	Breite der smA-Phase	
		Phasen, Temperatur in °C		
PA	P	C 82.6 A 94.3 N 103 I	11.7	
QA	Q	C 85.5 A 93.0 N 106 I	7.5	
RA	R	C 86.8 A 92.5 N 109 I	5.7	
SA	S	C 88.2 A 90.6 N 112 I	2.4	
TA	T	C 88.5 (NAC) 88.5 N 114 I	0.0	
UA	U	Keine smA-Phase	0.0	

Hierbei zeigt sich, daß die Mischungen U,T,S im bevorzugten Bereich der vorliegenden Erfindung liegen, da sie weit genug vom multikritischen Punkt NAC entfernt liegen und die smA-Phase stark genug unterdrückt ist. Insbesondere bei 5 den Mischungen T, S und U treten bei Zugabe von 25 % der Komponente A smA-Phasenbereiche von mehr als 0.1 °C auf.

Die Spontanpolarisation läßt sich nahezu beliebig einstellen durch Zugabe eines geeigneten chiralen Stoffes oder Stoffgemisches. Z.B. erhält man, ausgehend von 10 Mischung T, durch Zugabe von 5 Gew% der Komponente C8 (siehe Beispiel 3 unten) eine chiral-smektische Mischung der Phasenfolge I 115 N 84 C. mit  $Ps = -7,8 \text{ nC/cm}^2$  und einem Tiltwinkel von 27 ° bei 25 °C.

#### Beispiel 2 LCD Testzelle

15 Eine LCD Testzelle wird hergestellt aus zwei handelsüblichen, mit Indium-Zinnoxid leitfähig transparent beschichteten Glasplatten. Diese werden mit der Orientierungsschicht LQT-120 (Hersteller: Hitachi Chemicals KK), welche mit N-Methylpyrrolidon auf 8.3% ihres ursprünglichen Feststoffgehaltes verdünnt wurde, durch Spin-coating beschichtet (2500 U/min, 10 sec), durch Erhitzen gehärtet 20 (230°C, 1 Stunde) und anschließend einem Reibeprozess zwecks Orientierung unterzogen (Reibestoff: Rayon-Typ YA-20-R\*, clearance 0.2 mm, 1 mal, 700 U/min Walzendrehzahl, 10 cm/s Substratgeschwindigkeit, 10 cm Rollendurchmesser).

25 Die geriebenen Gläser werden bei antiparalleler Ausrichtung der Reiberichtung zu Testzellen verklebt und mittels Abstandhalter auf einen Abstand von 1,3  $\mu\text{m}$  eingestellt.

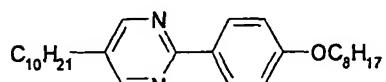
Die FLC-Mischung wird in die Zelle gefüllt und durch Abkühlen zunächst in der nematischen bzw. cholesterischen Phase orientiert. Beim weiteren Abkühlen wird eine Gleichspannung von 3 Volt angelegt und die Zelle mit einer Abkühlrate von 2 K/min in den Bereich der smC Phase (chiral smektisch C) überführt. Dabei bildet 5 sich bei Verwendung erfindungsgemäßer Mischungen eine monostabile Domäne aus.

Die Bestimmung der Reiberichtung, sofern diese nicht ohnehin bekannt ist, kann 10 experimentell durch eine Überführung in die nematische Phase durch Erwärmung und anschließende Bestimmung der Dunkelstellung zwischen gekreuzten Polarisatoren geschehen.

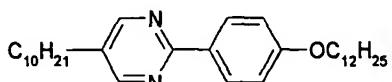
Die Bestimmung des Tiltwinkels kann experimentell durch ein Beschalten der Zelle bei Betriebstemperatur erfolgen. Hier beobachtet man eine Sättigung der optischen 15 Transmissionen bei positiver und negativer Spannung (typisch 20 V), denen bestimmte Drehwinkel zugeordnet sind (Fig. 1, Achsen 4, 4°). Die Winkeldifferenz bei Sättigung ergibt den Wert  $2\Theta$  (= doppelter Tiltwinkel), die Winkelhalbierende gibt die Schichtennormale (Fig. 1, Achse 2). Die Dunkelposition ist einfach bestimmbar.

## Beispiel 3

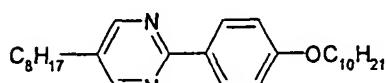
Es werden Testmischungen aus den folgenden Komponenten C1-C8 erstellt (Mischungen V,W,X, siehe Tabelle 4). Die Phasenübergänge und einige 5 Eigenschaften der in Beispiel 2 beschriebenen, mit diesen Mischungen hergestellten Zelle sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.



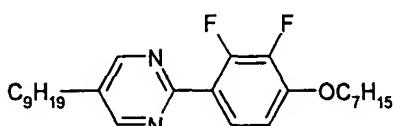
Komponente C1



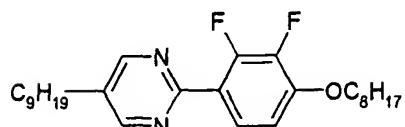
Komponente C2



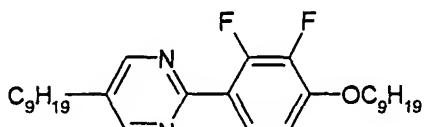
Komponente C3



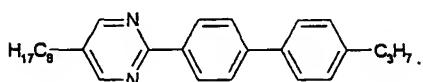
Komponente C4



Komponente C5

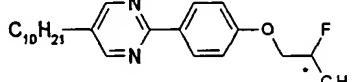


Komponente C6



Komponente C7

10



Komponente C8

**Tabelle 4:** Zusammensetzungen der Mischungen V,W,X

Komponente	V	W	X
C1	14,4%	7,2%	
C2	14,4%	7,2%	
C3	14,4%	7,2%	
C4	14,4%	21,6%	28,8%
C5	14,4%	21,6%	28,8%
C6	14,4%	21,6%	28,8%
C7	10,0%	10,0%	10,0%
C8	3,6%	3,6%	3,6%

**Tabelle 5:** Eigenschaften der chiral-smektischen Mischungen sowie der Zelle, die  
5 nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde

				10V, 60Hz					
Mischung	Tc	ΔSa	Ps (nC/cm <sup>2</sup> ) 25 °C	Θ <sub>Tc-10</sub>	ρ	Σ	Σ/Θ	Δ	w= Δ/Θ
V	62,8	1,5	3,7	19,9	-	19,9	1,0	0	0
W	56,1	0	4,8	23,1	3,6	13,7	0,59	9,4	0,41
X	59,2	0	5,9	23,9	4	12,2	0,51	11,7	0,49

Hierbei besitzen die Mischungen W und X die Phasenfolge I-N-C und ein  
Verhältnis von  $\Delta/\Theta$  von 0,41 (V) und 0,49 (W). Dagegen führt die Verwendung  
von Mischung V mit der Phasenfolge I-N-A-C zu keiner vorteilhaften  
10 Verwendbarkeit im Sinne der vorliegenden Erfindung.

## Beispiel 4

Die Mischungen W, X werden mit der Komponente A gemischt, wiederum so, daß in diesen neuen Mischungen die Konzentration der Komponente A 10 Gewichtsprozent beträgt. Man erhält folgende smA-Phasenbreiten ( $\Delta S_a$ ):

5 Tabelle 6: smA-Phasenbereich mit 10 Gew% der Komponente A in °C

Mischung	T <sub>c</sub>	$\Delta S_a$
W	59	4
X	62	2.5

Hieraus ergibt sich, daß die Mischungen W und X eine stark genug unterdrückte smA-Phase besitzen, die bei Zugabe von 10% des smA-Induzierers hervortritt, und eine Breite von weniger als 5,5°C besitzt. Bei Zugabe von 25 Gew% der 10 Komponente A werden smA-Phasenbereiche von mehr als 0,1°C erhalten.

## Beispiel 5

Die mit den Mischungen W und X gefüllten Testzellen (Tabelle 2) werden auf ihre Schalteigenschaften untersucht. Dazu wird die optische Transmission zwischen gekreuzten Polarisatoren in Abhängigkeit der anliegenden Spannung (bipolare Pulsfolgen mit 60 Hz Frequenz = 8,3 ms Breite) untersucht. Man erhielt folgende Ergebnisse bei einer Temperatur von 30 °C :

**Tabelle 7:** Analoge Grauskala mit Mischungen W und X

Spannung (Volt)	Transmission (%)	Transmission (%)
	Mischung W	Mischung X
0	0	0
0,5	2	14,8
1	5,4	24,2
1,5	12	40,2
2	21,4	48,4
2,5	38,2	53,8
3	48,4	57,6
3,5	54	60,4
4	59,6	63,2
4,5	63,2	65
5	65,8	66,6
8	71,2	69,6
10	72,2	70

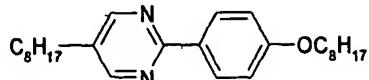
Schaltzeiten (10 V) Mischung W: 0.22 ms (0-50%) bzw. 0.15 ms (100-50%)

5 Schaltzeiten (10 V) Mischung X: 0.20 ms (0-50%) bzw. 0.12 ms (100-50%)

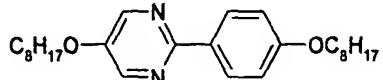
Beide Mischungen mit mäßig, aber stark genug unterdrückter smA-Phase lassen sich vorteilhaft verwenden, da eine analoge Grauskala und Submillisekunden-Schalten mit niedrigen Werten der Spontanpolarisation realisiert werden.

## Beispiel 6

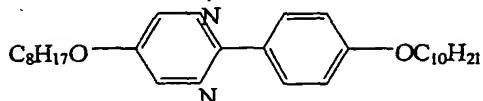
Es werden acht weitere Testmischungen hergestellt, enthaltend die folgenden Komponenten:



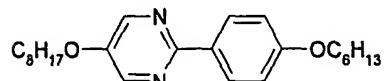
Komponente C9



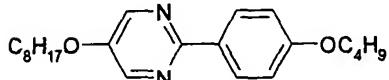
Komponente C10



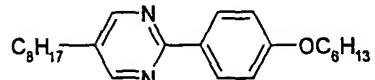
Komponente C11



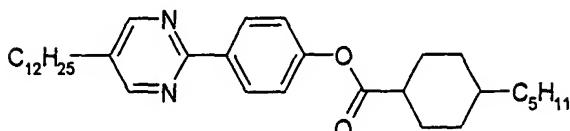
Komponente C12



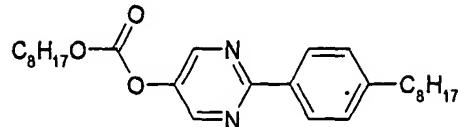
Komponente C13



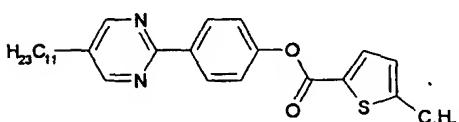
Komponente C14



Komponente C15



Komponente C16



Komponente C17

Tabelle 8: Zusammensetzungen der Testmischungen Y1 bis Y8. Angaben in Gewichtsprozent.

Komponente	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8
C9	8,5%	9,7%	10,8%	12,0%	13,0%	9,6%	8,5%	7,4%
C10	2,8%	3,2%	3,6%	4,0%	4,4%	3,2%	2,8%	2,5%
C3	6,8%	7,7%	8,6%	9,5%	10,4%	7,7%	6,8%	5,9%
C12	5,7%	6,5%	7,3%	8,1%	8,8%	6,5%	5,7%	5,0%
C13	5,6%	6,4%	7,1%	7,9%	8,6%	6,4%	5,6%	4,9%
C11	5,5%	6,3%	7,0%	7,8%	8,5%	6,3%	5,5%	4,8%
C14	8,8%	10,0%	11,1%	12,4%	13,5%	10,0%	8,8%	7,7%
C15	12,3%	14,0%	15,6%	17,3%	18,9%	13,9%	12,3%	10,7%
C16	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	9,0%	7,9%	6,9%
C4	10,0%	7,5%	5,0%	2,5%	0,0%	4,5%	4,0%	3,4%
C6	10,0%	7,5%	5,0%	2,5%	0,0%	4,5%	4,0%	3,4%
C5	10,0%	7,5%	5,0%	2,5%	0,0%	4,5%	4,0%	3,4%
C17	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	10,0%	20,0%	30,0%
C8	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%

5 Die Mischungen Y1 bis Y8 wurden nun auf ihre Schalteigenschaften, auf die Qualität der Orientierung, auf die Temperaturabhängigkeit des Kontrastes und des Tiltwinkels, auf die Winkel gemäß Fig. 1, das Winkelverhältnis  $w$  sowie auf das Maß der Unterdrückung der smektischen A Phase hin untersucht. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Dabei wurden die

10 Größen TK (Temperaturabhängigkeit des Kontrastes) und Orientierung durch optische Inspektion und Messungen in drei Stufen (+ gut, 0 mittelmäßig, - schlecht) eingestuft. Die Größe TT ergibt sich aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels bei  $5^{\circ}\text{C}$  ( $\Theta_5$ ) und  $15^{\circ}\text{C}$  ( $\Theta_{15}$ ) unterhalb  $T_c$ , dem Ende des smC-Existenzbereiches. Dann ergibt sich

$$15 \quad \text{TT} = (\Theta_{15} - \Theta_5)/10.$$

Die Größen  $V_o$  und  $V_s$  sind in Fig. 3 definiert (Schwellspannung bzw. Sättigungsspannung). Fig. 3 stellt die optische Transmission einer Testzelle in Abhängigkeit von der Spannung für die Mischung Y7, die sehr gut geeignet ist, dar.

Tabelle 9: Meßdaten der Testmischungen Y1 bis Y8

Meßgröße [Einheit]	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8
T <sub>NI</sub> [°C]	76	79	83	85	86	82	84	84
T <sub>NA</sub> [°C]					68.8			
T <sub>c</sub> [°C]	62.8	64.6	66.1	67.0	67.5	63.6	60.7	59.1
Δ smA [°C]	0	0	0	0	1.3	0	0	0
Θ [°]	29.5	28.3	27.6	26.0	23.7	28.2	29.0	29.6
20 V, T <sub>c</sub> -30°C								
Δ [°]	20.4	18.5	14.7	10.6	0	18.7	22.4	23.6
ρ [°]	3.4	3.5	3.3	3.5		3.0	2.2	3.0
Σ [°]	9.1	9.8	12.9	15.4	23.7	9.5	6.6	6
w = Δ / Θ	0.692	0.654	0.533	0.408	0.000	0.663	0.772	0.797
Σ / Θ	0.308	0.346	0.467	0.592	1.000	0.337	0.228	0.203
ρ / Σ	0.374	0.357	0.256	0.227		0.316	0.333	0.500
Δ smA* [°C]	3.2	3.3	5.4	5.7	7.9	0.8	0.0	0.0
+10% Komp. A								
V <sub>o</sub> [Volt]	0.8	0.7	0.3	1.0	-	0.8	1.0	0.3
V <sub>s</sub> [Volt]	6	6	7	6	-	8	4.5	3.8
Orientierung	+	+	0	0	-	+	+	+
TK (s. Text)	0	0	-	-	-	+	+	+
TT (s. Text)	0.61	0.62	0.72	0.95	0.75	0.49	0.38	0.29
Gesamtbewertung der Zelle	+	+	0	-	-	+	+	+

Clariant GmbH

28. Juli 1999  
H60580 IB/SF/hp

5

**Patentansprüche**

1. Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, daß in der Flüssigkristallmischung das Verhältnis  $\Delta/\Theta$  des Winkels zwischen der Reiberichtung und der smektischen Schichtennormale zum Tiltwinkel mindestens 0,41 beträgt.  
10
2. Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung die Phasenfolge I-N-C aufweist und bei 25°C der Tiltwinkel  $\Theta$  zwischen 19° und 39° liegt.  
15
3. Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C in monostabiler Orientierung, dadurch gekennzeichnet, daß der Winkel  $\rho$  zwischen Reiberichtung und monostabiler Position mindestens 1 ° beträgt.  
20
4. Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C in monostabiler Orientierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz der Tiltwinkel, gemessen bei 15 °C und 5 °C unterhalb Tc, dem oberen Ende des Existenzbereiches der optisch aktiven smektischen Phase, weniger als 25  
9.5 °C beträgt.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Summe mindestens 20 Gew% an Stickstoff- oder Schwefelhaltigen heterocyclischen Verbindungen enthält.

5 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens ein Thiophenderivat enthält.

10 11. Chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit der Phasenfolge I-N-C, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von 10 Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, eines smektisch-A-Induzierers zu einem Auftreten eines smA-Phasenbereichs von weniger als 5,5°C führt und der Zusatz von 25 Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, zu einem Auftreten eines smA-Phasenbereichs von mindestens 0,1°C führt.

Clariant GmbH

28. Juli 1999  
H60580 IB/SF/hp

5

**Zusammenfassung**

Die Flüssigkristallschalt- oder Anzeigevorrichtung enthält eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, wobei in der Flüssigkristallmischung das Verhältnis  $\Delta/\Theta$  des Winkels zwischen der Reiberichtung und der smektischen Schichtennormale zum Tiltwinkel mindestens 0,41 beträgt und vorzugsweise die Flüssigkristallmischung die Phasenfolge I-N-C aufweist und bei 25°C der Tiltwinkel  $\Theta$  zwischen 19° und 39° liegt.

2008-08-06

1/3

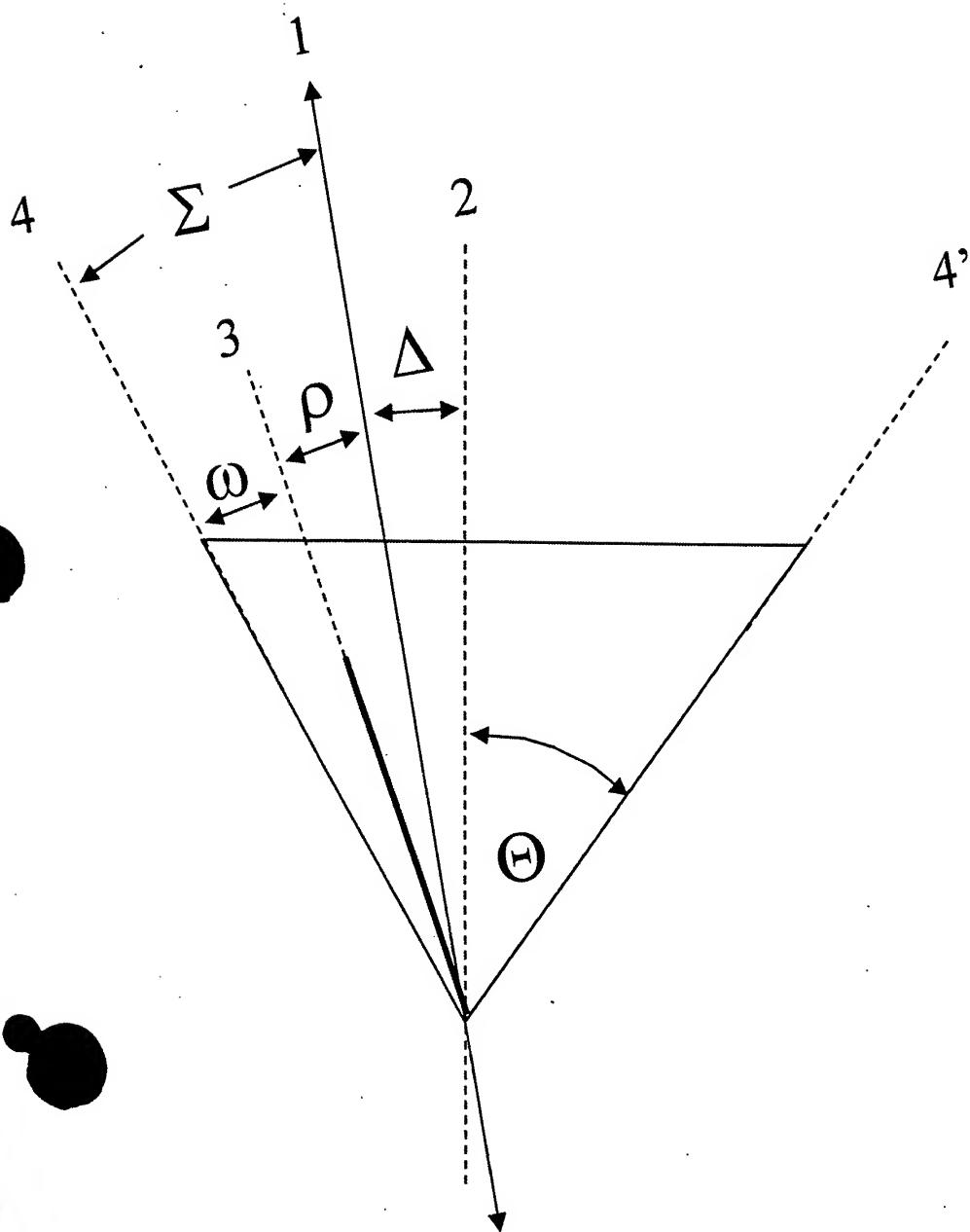


Fig. 1

2000-09-00

2/3

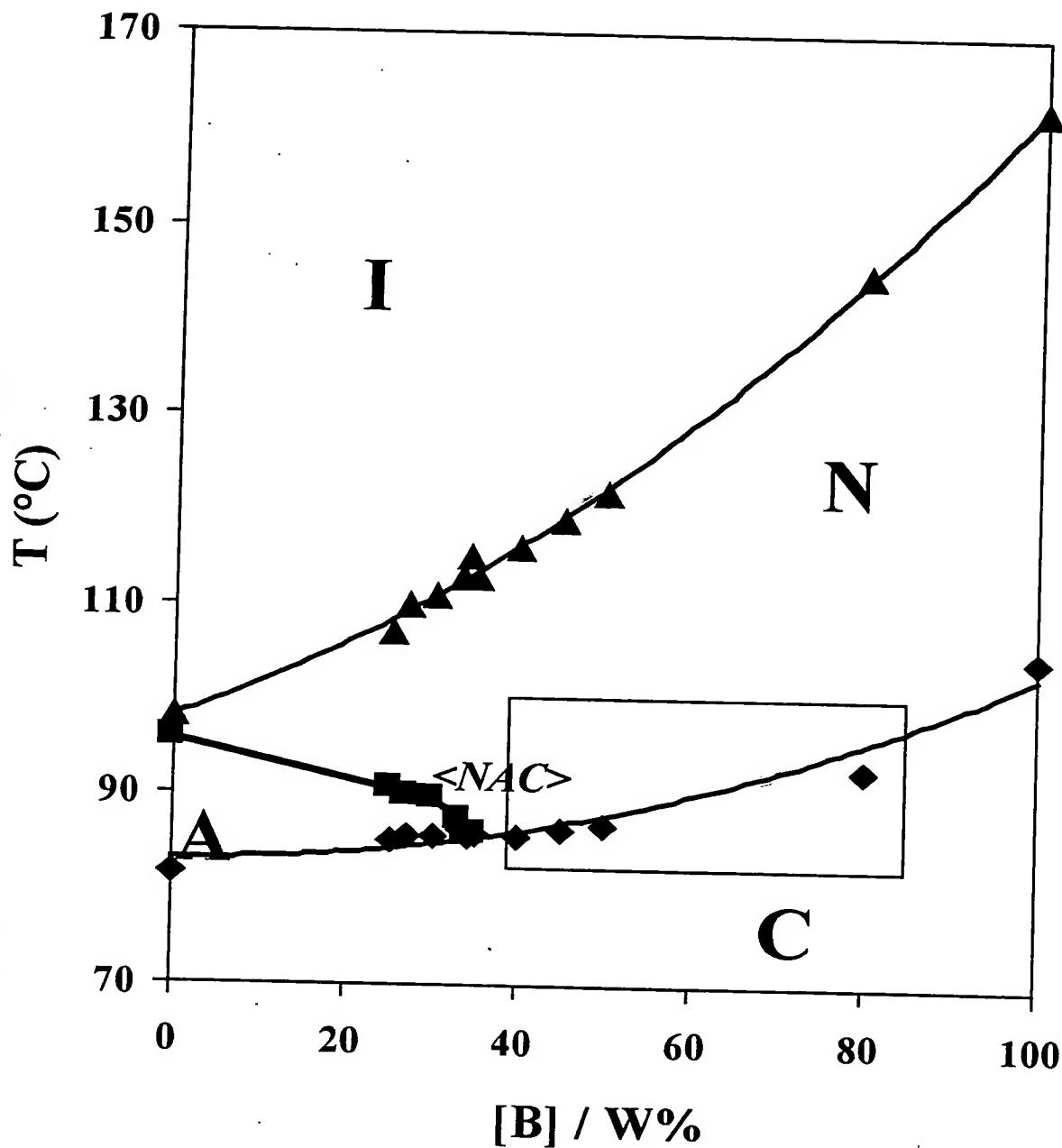


Fig. 2

M 08-09-00

3/3

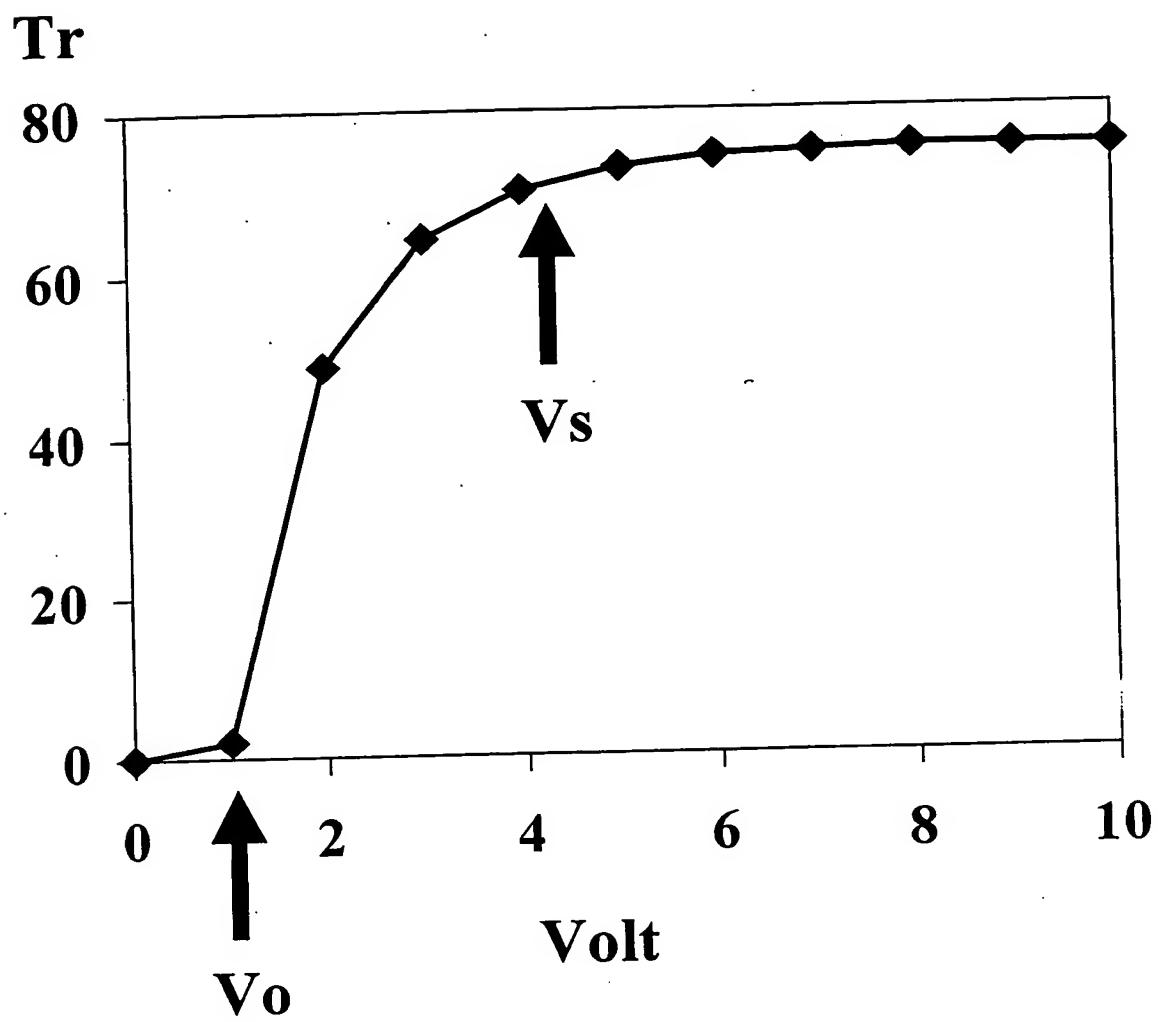


Fig. 3

